

Case. 055,532,329
US 5,286,534

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117382

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 64/06	N P T	8933-4 J		
64/30	N P U	8933-4 J		
C 08 K 5/15	KK J	7167-4 J		
5/42	KK L	7167-4 J		
5/49	KK M	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数21(全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-283347 ✓	(71)出願人	390000103 日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目7番2号
(22)出願日	平成3年(1991)10月29日	(72)発明者	阪下健 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72)発明者	下田智明 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72)発明者	岸村小太郎 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木俊一郎

(54)【発明の名称】 共重合ポリカーボネート、その製造方法およびそれからなる組成物

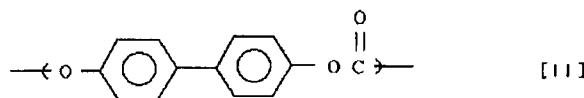
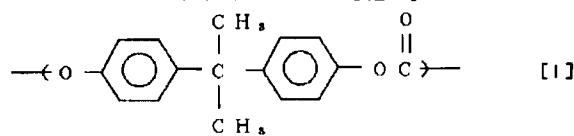
(57)【要約】

【構成】 下記一般式【I】で表される繰り返し構成単

を、98:2~40:60(モル比)で含有することを特徴とする共重合ポリカーボネート。

位と、下記一般式【II】で表される繰り返し構成単位と

【化1】



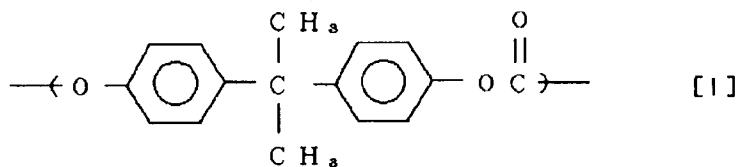
【効果】 上記のような共重合ポリカーボネートは、ポリカーボネートが本来有している耐衝撃性、良好な色相

を損なうことなく、耐薬品性、耐熱性、難燃性に優れている。

【特許請求の範囲】

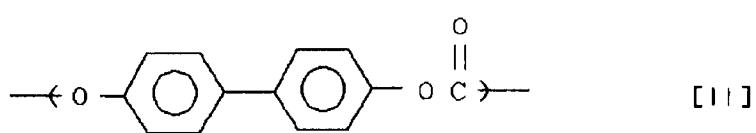
【請求項1】下記一般式〔I〕で表される繰り返し構成単位と、

下記一般式〔II〕で表される繰り返し構成単位と、9



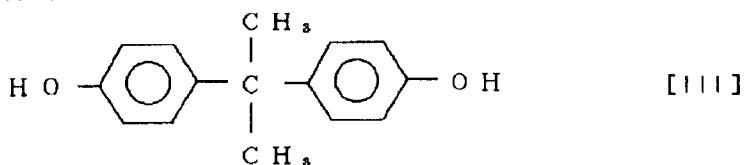
8:2~40:60(モル比)で含有することを特徴とする共重合ポリカーボネート。

【化1】



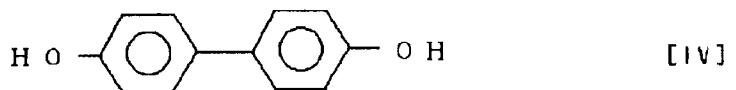
【請求項2】下記一般式〔III〕で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、

下記一般式〔IV〕で表される芳香族ジヒドロキシ化合物とを、98:2~40:60(モル比)で含有する芳香族ジヒドロキシ化合物と、



炭酸ジエステルと、アルカリ性化合物触媒の存在下に溶融共重縮合させることを特徴とする共重合ポリカーボネートの製造方法。

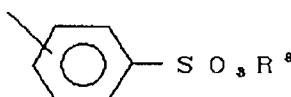
【化2】



【請求項3】上記一般式〔I〕で表される繰り返し構成単位と、

上記一般式〔II〕で表される繰り返し構成単位と、98:2~40:60(モル比)で含有することを特徴とする共重合ポリカーボネート〔A〕と、

共重合ポリカーボネート〔A〕に対して0.05~1.0
(R⁷)_n



ppm量の下記一般式〔V〕で表されるスルホン酸化合物〔B〕と、

からなることを特徴とする共重合ポリカーボネート組成物：

【化3】

〔式中、R⁷は炭素数1~6の炭化水素基(水素はハロゲンで置換されていてもよい)であり、R⁸は水素または炭素数1~8の炭化水素基(水素はハロゲンで置換されていてもよい)であり、nは0~3の整数である。〕

【請求項4】上記一般式〔I〕で表される繰り返し構成単位と、

上記一般式〔II〕で表される繰り返し構成単位と、98:2~40:60(モル比)で含有する共重合ポリカーボネート〔A〕と、

共重合ポリカーボネート〔A〕に対して0.05~1.0
ppm量の上記一般式〔V〕で表されるスルホン酸化合物〔B〕と、

共重合ポリカーボネート [A] に対して 1~2000 ppm 量のエポキシ化合物 [C] と、からなることを特徴とする共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 5】上記一般式 [I] で表される繰り返し構成単位と、上記一般式 [II] で表される繰り返し構成単位とを、98:2~40:60 (モル比) で含有することを特徴とする共重合ポリカーボネート [A] と、共重合ポリカーボネート [A] に対して 0.05~1.0 ppm 量の上記一般式 [V] で表されるスルホン酸化合物 [B] と、共重合ポリカーボネート [A] に対して 1~2000 ppm 量のエポキシ化合物 [C] と、共重合ポリカーボネート [A] に対して 10~1000 ppm 量のリン化合物 [D] と、からなることを特徴とする共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 6】アルカリ性化合物触媒として芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、(a) 含窒素塩基性化合物を 5×10^{-5} ~ 7.5×10^{-4} モルの量で、および／または (b) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を 5×10^{-8} ~ 8×10^{-7} モルの量で用いることを特徴とする請求項 2 に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 7】(b) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、 1×10^{-7} ~ 7×10^{-7} モルの量で用いることを特徴とする請求項 6 に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 8】(b) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、 1×10^{-7} ~ 6×10^{-7} モルの量で用いることを特徴とする請求項 6 に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 9】(a) 含窒素塩基性化合物がテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイドであることを特徴とする請求項 2、6、7 または 8 に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 10】(a) 含窒素塩基性化合物がテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、またはテトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロオキサイドであることを特徴とする請求項 9 に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 11】(a) 含窒素塩基性化合物中の塩素含有量が 10 ppm 以下であり、かつナトリウム含有量が 20 ppb 以下であることを特徴とする請求項 2、6、9 または 10 に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 12】芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対し

て、 1×10^{-6} ~ 1×10^{-4} モルの (c) ホウ酸化合物を、共重縮合時に、または得られた共重合ポリカーボネートに添加することを特徴とする請求項 2 に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 13】[B] スルホン酸化合物を、共重合ポリカーボネートに対して、0.1~5 ppm の量で含むことを特徴とする請求項 3、4 または 5 に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 14】[B] スルホン酸化合物を、共重合ポリカーボネートに対して、0.2~2 ppm の量で用いることを特徴とする請求項 3、4 または 5 に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 15】上記一般式 [V] において、R⁷ がメチル基であり、R⁸ が水素または炭素数 1~6 の脂肪族炭化水素基であり、n が 0 または 1 であるスルホン酸化合物であることを特徴とする請求項 3、4 または 5 に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 16】[B] スルホン酸化合物が、p-トルエンスルホン酸ブチルまたは p-トルエンスルホン酸であることを特徴とする請求項 3、4 または 5 に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 17】[C] エポキシ化合物を、共重合ポリカーボネートに対して、1~1000 ppm の量で含むことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 18】[C] エポキシ化合物が、脂環族エポキシ化合物であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 19】[C] エポキシ化合物が、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレートであることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 20】[D] リン化合物が、芳香族亜リン酸エステル化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項 21】[D] リン化合物が、トリス (2,4-ジ-t-ブチルフェニル) ホスファイトであることを特徴とする請求項 5 に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、共重合ポリカーボネートおよびその製造方法に関し、さらに詳しくは、ポリカーボネートが本来有する耐衝撃性や良好な色相を損なうことなく、しかも耐薬品性、耐熱性や難燃性が向上された共重合ポリカーボネートおよびこのような共重合ポリカーボネートを製造しうる共重合ポリカーボネートの製造方法に関する。さらに本発明はこのような共重合ポリカーボネートからなる共重合ポリカーボネート組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れているため、各種機械部品、光学用ディスク、自動車用部品などに広く用いられている。

【0003】ところでこのようなポリカーボネートは、耐溶剤性などの耐薬品性、耐熱性、難燃性がより一層向上されることが望まれている。このような要求に応えるものとして、たとえば、特開昭52-109591号公報では、芳香族ジヒドロキシ化合物の一部として、ハイドロキノンおよび/またはそのエステル形成性誘導体を用いた共重合ポリカーボネートの製造方法が提案され、耐溶剤性に優れる共重合ポリカーボネートが得られている。しかしながら、該公報に記載されている炭酸ジエステルを用いて溶融重縮合法によりポリカーボネートを製造すると、重縮合中にハイドロキノンが酸化されて褐色あるいは黄色に着色しやすく、重縮合後に得られる共重合ポリカーボネートは着色してしまうことがあった。また、成形中に得られるポリカーボネートの分子量が低下したりすることがあり、このためポリカーボネートの滞留安定性を向上させることができている。

【0004】また、ポリカーボネートの耐熱性や耐薬品性を高めるために、特公昭63-25016号公報などでは、テレフタル酸やイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸を用いたポリエステルポリカーボネート共重合体が提案されている。しかし、該公報に記載されている共重合体は、耐衝撃性が低いという問題点があった。

【0005】また、ポリカーボネートに難燃性を付与させるために、ハロゲン系、硫黄系、リン系などの種々の難燃剤が提案されている。しかしながら、これらの難燃剤はある程度多量にポリカーボネートに配合しなければならず、これらの難燃剤が添加されたポリカーボネートは、耐水性、滞留安定性、機械的特性などの特性が低下

してしまうという問題点があつた。

【0006】このため、ポリカーボネートが本来有する特性を損なうことなく、しかも耐薬品性、耐熱性、難燃性に優れ、かつ透明性、耐水性および色相にも優れたポリカーボネートの出現が望まれていた。

【0007】本発明者らは、このようなポリカーボネートが本来有する優れた機械的特性、透明性を損なうことなく、しかも耐薬品性、耐熱性、難燃性が向上されたポリカーボネートを得るべく鋭意研究した結果、ビフェノールから導かれる構成単位を含有する共重合ポリカーボネートが上記特性を有することを見出して、本発明を完成するに至つた。また本発明者らは、ビフェノールを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合法により共重合させる際に、特定の触媒を用いると、優れた特性を有するポリカーボネートが得られることを見出して、本発明を完成するに至つた。

【0008】

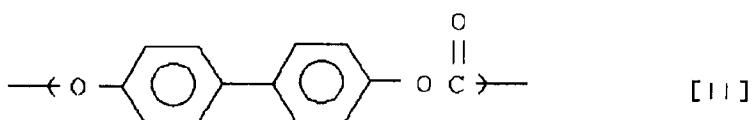
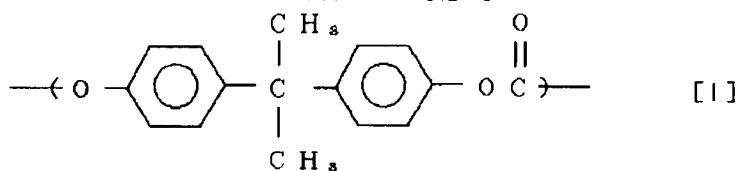
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであつて、ポリカーボネートが本来有する耐熱性や良好な色相を損なうことなく、しかも耐薬品性、耐熱性、難燃性などが向上された共重合ポリカーボネートおよびこのような共重合ポリカーボネートを製造しうる共重合ポリカーボネートの製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る共重合ポリカーボネートは、下記一般式【I】で表される繰り返し構成単位と、下記一般式【II】で表される繰り返し構成単位とを、98:2~40:60(モル比)で含有することを特徴としている。

【0010】

【化4】

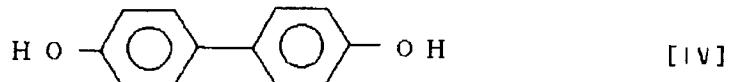
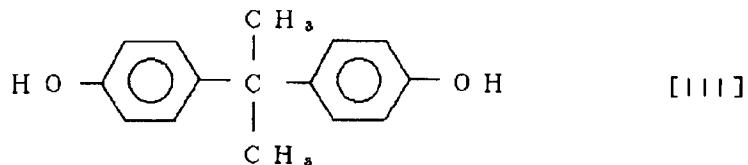


【0011】本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法は、下記一般式【III】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、下記一般式【IV】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物とを、98:2~40:60(モル比)で含有する芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエ

ステルとを、アルカリ性化合物触媒の存在下に溶融共重縮合させることを特徴としている。

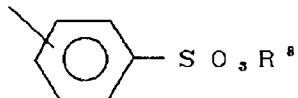
【0012】

【化5】



【0013】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、反応生成物である上記のような共重合ポリカーボネート【A】と、共重合ポリカーボネート【A】に対して0.05~1.0ppm量の下記一般式【V】で表されるス

(R⁷)。



[V]

【0015】〔式中、R⁷は炭素数1~6の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、R⁸は水素または炭素数1~8の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、nは0~3の整数である。〕

さらに本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記のような共重合ポリカーボネート【A】と、上記スルホン酸化合物【B】とともに、共重合ポリカーボネートに対して1~2000ppm量のエポキシ化合物【C】と、さらに、共重合ポリカーボネートに対して10~1000ppm量のリン化合物【D】とからなっている。

【0016】また本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法では、アルカリ性化合物触媒として、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、

(a) 含窒素塩基性化合物を5×10⁻⁵~7.5×10⁻⁴モルの量で、および/または

(b) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を5×10⁻⁸~8×10⁻⁷モルの量で用いることが好ましい。

ルホン酸化合物とからなっている。

【0014】
【化6】

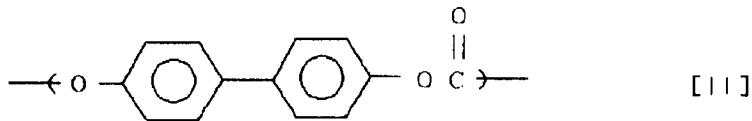
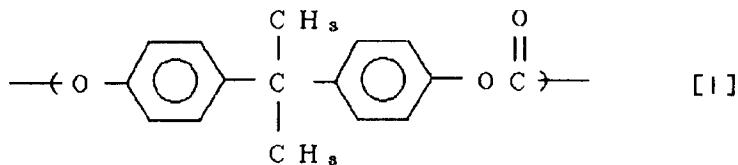
【0017】本発明に係る共重合ポリカーボネートは、特定の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を上記のような特定量で含有している。このような共重合ポリカーボネートは、ポリカーボネートが本来有する耐衝撃性、良好な色相を損なうことなく、しかも耐薬品性、耐熱性、難燃性にも優れている。

【0018】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、共重合ポリカーボネート【A】と、特定のスルホン酸化合物【B】と、エポキシ化合物【C】と、さらにリン化合物【D】とを含んでおり、耐熱性、色相、耐薬品性、難燃性にも優れている。

【0019】

【発明の具体的説明】まず、本発明に係る共重合ポリカーボネートについて説明する。本発明に係る共重合ポリカーボネートは、下記一般式【I】で表される繰り返し構成単位と、下記一般式【II】で表される繰り返し構成単位とから構成されている。

【0020】
【化7】



【0021】本発明に係る共重合ポリカーボネートは、一般式【I】で表される繰り返し構成単位と一般式【I】で表される繰り返し構成単位と、モル比で、98:2~40:60、好ましくは95:5~60:40で含有している。

【0022】本発明に係る共重合ポリカーボネートは、一般式【I】および【II】で表される繰り返し構成単位を上記のような特定量で含有しており、ポリカーボネートが本来有する耐衝撃性、良好な色相を損なうことなく、しかも耐薬品性、耐熱性、難燃性に優れている。このように、耐薬品性、耐熱性、難燃性に優れている本発明に係る共重合ポリカーボネートは、ガソリンや他の溶剤によるストレッスクラックが発生しにくく、また、高温での物性の低下は小さい。このような共重合ポリカーボ

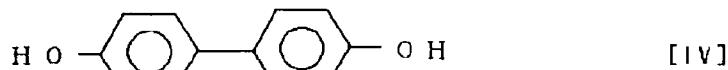
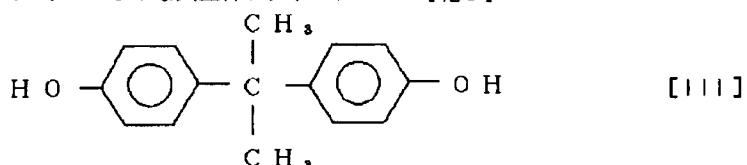
ネートは、長期間に亘って優れた機械的強度を維持し、透明性に優れた成形体を形成しうる。

【0023】以下、このような共重合ポリカーボネートの製造方法について具体的に説明する。本発明では、まず芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、アルカリ性化合物触媒の存在下に溶融共重総合させて共重合ポリカーボネートを製造する。

【0024】本発明では、芳香族ジヒドロキシ化合物として、下記式【III】で表される化合物（ビスフェノールA）またはその誘導体と、下記式【IV】で表される化合物（4,4'-ジヒドロキシジフェニル、通称：ビフェノール）またはその誘導体とが用いられる。

【0025】

【化8】



【0026】本発明では、このような【III】および【IV】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物を、モル比で98:2~40:60、好ましくは95:5~60:40の割合で用いる。

【0027】本発明で用いられる炭酸ジエステルとしては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ジフェニル）カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどを挙げることができる。

【0028】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。これらの炭酸ジエステルは、單独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0029】また上記のような炭酸ジエステルは、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量で、ジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有していてもよい。

【0030】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルなどの芳香族ジカルボン酸類、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバ

シン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニルなどの脂肪族ジカルボン酸類、シクロプロパンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロベンタンジカルボン酸、1,3-シクロベンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロブタンジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロブタンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロベンタンジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロベンタンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニルなどの脂環族ジカルボン酸類を挙げることができる。

【0031】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルは、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。上記のような炭酸ジエステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物合計量1モルに対して、通常、1.0～1.30モル、好ましくは1.01～1.20モルの量で用いられることが望ましい。

【0032】本発明では、上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、アルカリ性化合物触媒の存在下に溶融共重縮合させる。このようなアルカリ性化合物触媒として、

(a) 含窒素塩基性化合物および/または
(b) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ金属化合物
を用いることができる。

【0033】このような(a) 含窒素塩基性化合物としては、たとえば高温で易分解性あるいは揮発性である含窒素塩基性化合物が挙げられ、具体的には、以下のようないわゆる化合物を挙げることができる。

【0034】テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (Bu_4NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$)などのアルキル基、アリール基、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロオキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 R_2NH (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである)で示される二級アミン類、 RNH_2 (式中Rは上記と同じである)で示される一級アミン類、さらに2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Bu_4NBPh_4)、テトラメチ

ルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me_4NBPh_4)などの塩基性塩。

【0035】これら化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。これらのうち、アルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましく、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、またはテトラ-ブチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

【0036】また、本発明で用いられる(a) 含窒素塩基性化合物は、塩素含有量が10ppm以下であり、ナトリウム含有量が20ppb以下であることが好ましい。具体的には、このようなナトリウム不純物の含有量が少ない含窒素塩基性化合物、特にテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類は、電子用途に用いられる銘柄として市販されているものを用いることができる。

【0037】これらの(a) 含窒素塩基性化合物は、水溶液あるいはフェノール溶液として用いることができる。本発明では、このような(a) 含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 5×10^{-5} ～ 7.5×10^{-4} モルの量で使用することが好ましい。

【0038】さらに本発明では、(a) 含窒素塩基性化合物は、後述する多段工程で行われる共重縮合反応において、上記のような量を初期の段階で一括して添加してもよいし、使用量を必要に応じて2以上に分割して、これらを異なる共重縮合段階で添加してもよい。

【0039】触媒としての(a) 含窒素塩基性化合物を上記のような量で共重縮合系に添加して、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融共重縮合させると、共重縮合直後に着色が少なく、かつ溶融成形時の滞留安定性に優れるとともに、耐水性に優れた共重合ポリカーボネートを製造することができる。

【0040】本発明で用いられる(b) アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコラートなどが好ましく挙げられる。

【0041】より具体的には、アルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などを挙げることができ

る。

【0042】またアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどを挙げることができる。

【0043】これら化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。このような(b)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物は、上記芳香族ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 $5 \times 10^{-8} \sim 8 \times 10^{-7}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-7}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-7}$ モルとなるような量で用いられる。

【0044】このような(b)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、240°C以下、好ましくは180°C以下、さらに好ましくは140°C以下の温度で実施されている共重縮合反応に添加することができない。このような条件でこれら(b)金属化合物を添加すると、分子量が高く、かつ着色が少なく、耐水性に優れた共重合ポリカーボネートを得ることができる。

【0045】本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法では、(c)ホウ酸化合物をさらに用いることが好ましい。このような(c)ホウ酸化合物は、上記溶融共重縮合の際に触媒として用いることもできるし、溶融共重縮合後に反応生成物である[A]共重合ポリカーボネートに添加することもでき、また、両方に添加することもできる。本発明では、溶融共重縮合の際に触媒として添加することが好ましい。

【0046】このような(c)ホウ酸化合物としては、ホウ酸およびホウ酸エステルなどを挙げることができる。ホウ酸エステルとしては、下記一般式で示されるホウ酸エステルを挙げることができる。

【0047】 $B(O\bar{R})_n(OH)_{3-n}$

式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、nは1、2または3である。

【0048】このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

【0049】本発明において、ホウ酸またはホウ酸エステルを用いる場合には、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。

【0050】本発明では、触媒として、(a)含窒素塩基

性化合物と(b)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物とを組合せて用いるか、あるいは、(a)含窒素塩基性化合物、(b)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物、および(c)ホウ酸またはホウ酸エステル

の三者を組合せて、用いることが好ましい。

【0051】上記のような使用量で、(a)含窒素塩基性化合物と、(b)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物とを組合せた触媒は、共重縮合反応を十分な速度で進行させ、高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができるために好ましい。

【0052】(c)ホウ酸化合物を、触媒としておよび/または溶融共重縮合後に反応生成物である[A]共重合ポリカーボネートに添加することによって、最終的に耐熱安定性が向上され、特に成形時に分子量低下が抑制された共重合ポリカーボネートが得られるようになる。

【0053】このような触媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの共重縮合反応は、従来知られている共重縮合反応条件と同様な条件下で行なうことができる。

【0054】具体的には、第一段目において、80~240°C、好ましくは100~230°C、さらに好ましくは120~220°Cの温度で、0.1~5時間、好ましくは0.2~4時間、さらに好ましくは0.25~3時間、常圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応させる。

【0055】次いで、第二段目の反応を、140~300°C、好ましくは160~290°C、さらに好ましくは180~280°Cの温度で、0.1~5時間、好ましくは0.2~4時間、さらに好ましくは0.25~3時間、約200mmHg程度の減圧下に行う。

【0056】次いで、反応系を減圧にしながら反応温度を高めて、最終的には0.05~5mmHgの減圧下、240~320°Cで芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの共重縮合反応を行なう。

【0057】上記のような共重縮合反応は、連続式で行なってもよく、バッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

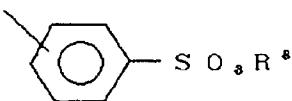
【0058】上記のようにして得られる反応生成物である[A]共重合ポリカーボネートでは、通常、20°C塩化メチレン中で測定した極限粘度が、0.25~1.0dl/g、好ましくは0.30~0.65dl/gである。

【0059】上記のように本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法は、共重縮合に際して、毒性物質であるホスゲンや塩化メチレンなどを用いないので、環境衛生上好ましい。

【0060】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記のようにして得られる共重合ポリカーボネ

ト[A]と、下記一般式[V]で表されるスルホン酸化合物[B]とからなっている。

(R⁷) .



【0061】
【化9】

【V】

【0062】式中、R⁷は炭素数1～6の炭化水素基(水素はハロゲンで置換されていてもよい)であり、R⁸は水素または炭素数1～8の炭化水素基(水素はハロゲンで置換されていてもよい)であり、nは0～3の整数、好ましくは0または1である。

【0063】このような一般式[V]で表されるスルホン酸化合物[B]としては、具体的に、たとえば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステルを挙げることができる。

【0064】さらに、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸化合物を用いることもできる。

【0065】これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明では、上記のような上記一般式[V]で表されるスルホン酸化合物[B]は、共重合ポリカーボネット[A]に対して、0.05～1.0ppm、好ましくは0.1～5ppm、特に好ましくは0.2～2ppmの量で用いられることが好ましい。

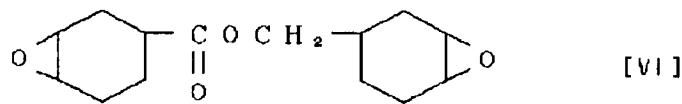
【0066】反応生成物である共重合ポリカーボネット[A]に、特定のスルホン酸化合物[B]をこのような量で添加すると、共重合ポリカーボネット[A]中に残存するアルカリ性金属化合物が中和されあるいは弱められて、最終的に滞留安定性および耐水性がさらに向上された共重合ポリカーボネットを得ることができるようになる。

【0067】本発明に係る共重合ポリカーボネット組成物は、上記スルホン酸化合物[B]とともにエポキシ化合物[C]を含んでいることが好ましい。このようなエポキシ化合物[C]として、1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシンジルエーテル、アリルグリシンジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシンジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレ

ト、3,4-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3',4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、3,4-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシロヘキシカルボキシレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールAグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロベンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレンジコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジペート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-t-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、N-t-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、N-t-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-t-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-t-ブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシカルボキシレートなどを挙げることができる。

【0068】これらのうち、脂環族エポキシ化合物が好ましく用いられ、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレート(下記一般式[VI])が好ましく用いられる。

【0069】
【化10】



【0070】これらのエポキシ化合物は、単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。本発明では、このようなエポキシ化合物[C]は、上記共重合ポリカーボネート[A]に対して、1~2000ppmの量で、好ましくは10~100ppmの量で用いられることが望ましい。

【0071】このようにエポキシ化合物[C]を上記量で用いると、共重合ポリカーボネート[A]中に上記スルホン酸化合物[B]が過剰に残存しても、これがエポキシ化合物[C]と反応して中性化され、特に耐水性が向上された共重合ポリカーボネートが得られる。

【0072】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、スルホン酸化合物[B]とともにリン化合物[D]を含んでいてもよい。このようなリン化合物[D]としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、リン酸エステルおよび亜リン酸エステルを用いることができる。

【0073】このようなリン酸エステルとしては、具体的には、たとえば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペントエリスリチジホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどを挙げることができる。

【0074】また、亜リン酸エステルとしては、下記一般式[VII]で表される化合物を挙げることができる。



(式中、Rは脂環族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、これらは同一であっても異なっていてもよい。)

このような式で表される化合物として、たとえば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、2-エチルフェニルジフェニルホスファイトを得ることができる。

リクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイトなどのトリアリールホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイトなどを挙げることができる。

【0075】さらに亜リン酸エステルとして、ジステアリルペントエリスリチジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペントエリスリチジホスファイトなどを挙げることもできる。

【0076】これらのリン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。これらのリン化合物[D]として、上記一般式[VII]で表される亜リン酸エステルが好ましく、さらに芳香族亜リン酸エステルが好ましく、特にトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトが好ましく用いられる。

【0077】本発明では、上記のようなリン化合物[D]は、共重合ポリカーボネート[A]に対して、10~1000ppm、好ましくは50~500ppmの量で用いられることが望ましい。

【0078】次に本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物の製造方法について説明する。本発明では、上記のようなスルホン酸化合物[B]、さらにエポキシ化合物[C]、リン化合物[D]を、共重合ポリカーボネート[A]に添加するに際しては、反応生成物である共重合ポリカーボネート[A]が溶融状態にある間にこれらを添加してもよいし、一旦共重合ポリカーボネート[A]をペレタイズした後再溶融して添加してもよい。前者においては、共重縮合反応が終了して得られる溶融状態にある反応器内または押出機内の反応生成物である共重合ポリカーボネート[A]が溶融状態にある間に、これらを添加する。具体的には、たとえば、反応器内にある共重縮合反応で得られた共重合ポリカーボネート[A]に、[B]さらに[C]、[D]を添加して共重合ポリカーボネートを形成した後、押出機を通してペレタイズしてもよいし、また、共重縮合反応で得られた共重合ポリカーボネート[A]が反応器から押出機を通してペレタイズされる間に、[B]さらに[C]、[D]を添加して、これらを混練することによって共重合ポリカーボネートを得ることができる。

【0079】この際、これらの各化合物は、同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。また、これらの各化合物を添加する順序は問わない。本発明では、上記

のようにして得られる共重合ポリカーボネートに、本発明の目的を損なわない範囲で、以下に示すような通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防錆剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などを添加してもよい。このような添加剤は、上記〔B〕さらに〔C〕、〔D〕と同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。

【0080】このような耐熱安定剤としては、具体的には、たとえば、フェノール系安定剤、有機チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤などを挙げることができる。

【0081】フェノール系安定剤としては、たとえば、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-t-ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-t-ブチルフェノール等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上混合してもよい。

【0082】チオエーテル系安定剤としては、たとえば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ベンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリルチオプロピオネート)などを挙げることができる。

【0083】これらは単独で用いても2種以上混合してもよい。またヒンダードアミン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、1-[2-(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,2,3-トリアザスピロ[4.5]ウンデカン-2,4-ジオノン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどを挙げることができる。

【0084】これらは単独で用いても2種以上混合してもよい。これらの耐熱安定剤は、共重合ポリカーボネート100重量部に対して、0.001~5重量部、好ましくは0.005~0.5重量部、さらに好ましくは0.01~0.3重量部の量で用いられることが望ましい。

【0085】このような耐熱安定剤は、固体状で添加してもよく、液体状で添加してもよい。このような耐熱安定剤は、共重合ポリカーボネート〔A〕が最終重合器から冷却されてペレタイズされる間の溶融状態にある間に添加することが好ましく、このようにすると共重合ポリカーボネートが受ける熱履歴回数が少ない。また、押出成形やペレタイズなど再び加熱処理をする際には、共重合ポリカーボネートは耐熱安定剤を含有しているので、熱分解を抑制することができる。

【0086】また紫外線吸収剤としては、一般的な紫外線吸収剤でよく、特に限定されないが、たとえば、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などを挙げることができる。

【0087】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、具体的には、フェニルサリシレート、p-t-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0088】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3",4",5",6"-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などを挙げることができる。

【0089】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどを挙げることができる。これらを単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

【0090】これらの紫外線吸収剤は、共重合ポリカーボネート〔A〕100重量部に対して、通常0.001

～5重量部、好ましくは0.005～1.0重量部、さらに好ましくは0.01～0.5重量部の量で用いることができる。

【0091】さらに、離型剤としては、一般的な離型剤でよく、特に限定されない。たとえば、炭化水素系離型剤としては、天然、合成パラフィン類、ポリエチレンワックス類、フルオロカーボン類などを挙げることができる。

【0092】脂肪酸系離型剤としては、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸、オキシ脂肪酸類などを挙げることができる。脂肪酸アミド系離型剤としては、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミドなどの脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド類などを挙げることができる。

【0093】アルコール系離型剤としては、ステアリルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール類などを挙げることができる。

【0094】脂肪酸エステル系離型剤としては、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの脂肪族酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル類などを挙げることができる。

【0095】シリコーン系離型剤としては、シリコーンオイル類などを挙げることができる。これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

【0096】これらの離型剤は、共重合ポリカーボネット[A] 100重量部に対して、通常、0.001～5重量部、好ましくは0.005～1重量部、さらに好ましくは0.01～0.5重量部の量で用いることができる。

【0097】さらに、本発明で用いられる着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。着色剤には、無機系と有機系の着色剤があるが、どちらを使用してもよく、また、組み合わせて用いてもよい。

【0098】無機系着色剤として、具体的には、二酸化チタン、ベンガラなどの酸化物、アルミニナホワイトなどの水酸化物、硫化亜鉛などの硫化物、セレン化物、紺青などのフェロシアノ化物、ジンククロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸塩、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、群青などの硅酸塩、マンガンバイオレットなどのリン酸塩、カーボンブラックなどの炭素、ブロンズ粉やアルミニウム粉などの金属粉着色剤などが挙げられる。

【0099】有機系着色剤としては、具体的には、ナフトールグリーンBなどのニトロソ系、ナフトールイエローSなどのニトロ系、リソールレッドやボルドー10B、ナフトールレッド、クロモフタルイエローなどのアゾ系、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルーなどのフタロシアニン系、インダントロンブルー、キナ

クリドンバイオレット、ジオクサジンバイオレットなどの縮合多環系着色剤などが挙げられる。

【0100】これらの着色剤は、単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの着色剤は、共重合ポリカーボネット[A] 100重量部に対して、通常 1×10^{-6} ～5重量部、好ましくは 1×10^{-5} ～3重量部、さらに好ましくは 1×10^{-5} ～1重量部の量で用いることができる。

【0101】また本発明では、上記のようにして得られた共重合ポリカーボネット[A] または共重合ポリカーボネット組成物に減圧処理を施すことが好ましい。このような減圧処理をするに際しては、処理装置は特に限定されないが、たとえば、減圧装置付反応器が用いられてもよく、減圧装置付押出機が用いられてもよい。

【0102】反応器が用いられる際は、縦型槽型反応器、横型槽型反応器いずれでもよく、好ましくは横型槽型反応器が用いられる。減圧処理を上記のような反応器において行なう際は、圧力0.05～750mmHg好ましくは0.05～5mmHgの条件下で行なわれる。

【0103】このような減圧処理は、押出機を用いて行なう場合には、10秒～15分間程度、また反応器を用いる場合には、5分～3時間程度の時間で行なうことが好ましい。また減圧処理は、240～350°C程度の温度で行なうことが好ましい。

【0104】また減圧処理が押出機においてなされる際は、ペント付の一軸押出機、二軸押出機いずれが用いられてもよく、押出機で減圧処理をしながらペレタイズすることもできる。

【0105】減圧処理が押出機においてなされる際は、減圧処理は、圧力1～750mmHg好ましくは5～700mmHgの条件下で行なわれる。このようにして反応生成物である共重合ポリカーボネット[A]に、好ましくはスルホン酸化合物[B]、エポキシ化合物[C]、リン化合物[D]を添加した後に、減圧処理を施すと、残留モノマーやオリゴマーを低減させた共重合ポリカーボネットを得ることができる。このような共重合ポリカーボネットは、成形時に金型汚れを生じにくく、成形品質に優れた成形体を形成しうるとともに、金型取替頻度を低減せらる。

【0106】本発明に係る共重合ポリカーボネットの製造方法では、上述したように、特定のジヒドロキシ化合物を特定量で含有する芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを溶融共重縮合させている。本発明では、共重縮合後に得られた共重合ポリカーボネットに、特定のスルホン酸化合物を、さらにエポキシ化合物、リン化合物を添加することが好ましい。

【0107】このようにして得られる共重合ポリカーボネットは、長期間に亘って色相安定性、機械的特性に優れ、耐薬品性、耐熱性、難燃性、透明性に優れた成形体を形成しうるので、特にシートやレンズ、コンパクトデ

ィスクなどの光学用用途や、屋外で使用される自動車などの透明部品用用途さらに各種機器のハウジングなどに広く好ましく利用することができる。

【0108】

【発明の効果】本発明に係る共重合ポリカーボネートは、上述したように、特定の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を特定量で含有している。

【0109】このような構成を有する共重合ポリカーボネートでは、ポリカーボネートが本来有する耐衝撃性、良好な色相を保持したまま、耐薬品性、耐熱性、難燃性が向上されている。

【0110】また本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法では、特定のジヒドロキシ化合物を特定の量で含有する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、特定の触媒を特定の量で存在させ溶融共重合させている。

【0111】このような本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法によれば、上記のようにポリカーボネートが本来有する耐衝撃性、良好な色相を保持したまま、耐薬品性、耐熱性、難燃性が向上された共重合ポリカーボネートを容易に製造することができる。

【0112】さらに、好ましくは共重合後に行なわれた共重合ポリカーボネートに、特定のスルホン酸化合物を、さらにエポキシ化合物、リン化合物を添加しており、より一層耐水性、色相安定性が向上された共重合ポリカーボネート組成物を得ることができる。

【0113】このようにして得られる共重合ポリカーボネート組成物は、長期間に亘って色相安定性に優れ、透明性に優れた成形体を形成しうるので、特にシートやレンズ、コンパクトディスクなどの光学用用途や、屋外で使用される自動車などの透明部品用用途さらに各種機器のハウジングなどに広く好ましく利用することができる。

【0114】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0115】

【実施例】本明細書において、共重合ポリカーボネートの極限粘度〔IV〕、MFR、黄色度〔YI〕、光線透過率、ヘイズ、滞留安定性、耐水性、滞留安定性、熱変形温度は、以下のようにして測定される。

【0116】〔極限粘度〔IV〕〕塩化メチレン中、20°Cでウベローデ粘度計を用いて測定した。

〔黄色度〔YI〕〕3mm厚の射出成形板をシリンダー温度320°C、射出圧力1000Kg/cm、1サイクル4.5秒、金型温度90°Cで成形し、X、Y、Z値を日本電色工業(株)製の Colorand Color Defference Meter ND-1001 DP を用いて透過法で測定し、黄色度〔YI〕を測定した。

【0117】

$$YI = (100/Y) \times (1.277X - 1.060Z)$$

〔光線透過率〕3mm厚の射出成形板について、日本電色工業(株)製のNDH-200 を用いて測定した。

【0118】〔ヘイズ〕3mm厚の射出成形板について、日本電色工業(株) 製のNDH-200 を用いて測定した。

【0119】〔MFR (g/10分)〕JIS K-7210の方法に準拠し、温度300°C、荷重1.2Kgで測定した。

【0120】〔Izod衝撃強度〕ASTM D256 に準拠して、63.5×12.7×3mm(後ノッチ)の射出試験片を用いて測定した。

【0121】〔熱変形温度 (HDT)〕0.5×0.5×5インチの射出試験片について、264psi の荷重をかけて測定した。

【0122】〔滞留安定性〕320°Cの温度で15分間射出成形機のシリンダー中に維持した後、その温度で射出成形し、得られた成形板のMFR、黄色度(YI)を測定した。

【0123】〔耐水性〕3mm厚の射出成形板をオートクレーブ中で水に浸漬し、125°Cのオーブン中に5日間保持する。この試験片を用いてヘイズを測定した。

【0124】〔耐薬品性〕ASTM 1号ダンベルをガソリンに7日間、浸漬後、インストロン1132でチャック間距離115mm、クロスヘッドスピード50mm/分で引張り試験を行い、浸漬前の引張強度の保持率を求めた。

【0125】〔難燃性〕1/8インチの試験片を5本用いて、U. L. Bulletin 94フレーム試験を行なった。

【0126】

【実施例1】前記式〔III〕の化合物(ビスフェノールA)286モルと、前記式〔IV〕の化合物(ビフェノール)154モル、ジフェニルカーボネート460モルと、250リットル槽型攪拌槽に仕込み、窒素置換をした後に、140°Cで溶融した。

【0127】これに触媒として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを110ミリモル(2.5×10⁻⁴モル/モル-芳香族ジヒドロキシ化合物)および水酸化ナトリウムを0.176ミリモル(4×10⁻⁷モル/モル-芳香族ジヒドロキシ化合物)添加し、140°Cで30分間攪拌し、第一段目の反応を行なった。

【0128】次に、温度を210°Cまで昇温した後、徐々に200mmHgまで減圧し30分攪拌し、第二段目の反応を行なった。次に、温度を240°Cまで昇温し、徐々に15mmHgまで減圧し、1時間攪拌し、第三段目の反応を行なった。

【0129】得られた反応物をギヤポンプで昇圧し、遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ270°C、2mmHgにコントロールした。

【0130】次に、反応物を蒸発機下部よりギヤポンプにて290℃、0.2mmHgにコントロールした二軸横型攪拌重合槽（L/D=3、攪拌翼回転直径220mm、内容積80リットル）に、40kg/hrで送り込み、滞留時間30分にて重合させた。

【0131】得られたポリマーを、溶融状態のままで、このポリマーをギヤポンプにて二軸押出機（L/D=17.5、バレル温度285℃）に送りし、ポリマーに対して、p-トルエンスルホン酸ブチルを0.7ppm、トリス（2,4-ジ-t-ブチルフェニル）ホスファイト（マーク2112：アデカーガス社製）を300ppm、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（セロキサイド2021P：ダイセル化学社製）を300ppmの量で添加して混練し、ダイを通してストランド状とし、カッターで切断してペレットとした。

【0132】なお、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドは、電子用途グレードとして市販されている20%水溶液を使用した。水溶液中のNa含有量は9ppb、C含有量は3ppmであった。

【0133】得られた結果を表1に示す。

【0134】

【実施例2】実施例1において、前記式[III]の化合物（ビスフェノールA）を330モルと、前記式[IV]の化合物（ビフェノール）を110モル使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0135】得られた結果を表1に示す。

【0136】

【実施例3】実施例1において、前記式[III]の化合物（ビスフェノールA）を374モルと、前記式[IV]の化合物（ビフェノール）を66モル使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0137】得られた結果を表1に示す。

【0138】

【実施例4】実施例1において、前記式[III]の化合物（ビスフェノールA）を396モルと、前記式[IV]の化合物（ビフェノール）を44モル使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0139】

【実施例5】実施例1において、前記式[III]の化合物（ビスフェノールA）を418モルと、前記式[IV]

の化合物（ビフェノール）を22モル使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0140】

【実施例6】実施例1において、トリス（2,4-ジ-t-ブチルフェニル）ホスファイトを使用しなかった以外は、実施例1と同様に行なった。

【0141】得られた結果を表1に示す。

【0142】

【実施例7】実施例6において、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシカルボキシレートを使用しなかった以外は、実施例4と同様に行なった。

【0143】得られた結果を表1に示す。

【0144】

【実施例8】実施例7において、水酸化ナトリウムを0.088ミリモル（ 2×10^{-7} モル/モル-芳香族ジヒドロキシ化合物）使用し、p-トルエンスルホン酸ブチルを使用しなかった以外は、実施例5と同様に行なった。

【0145】得られた結果を表1に示す。

【0146】

【実施例9】実施例1において、重合時にホウ酸を1.1ミリモル（ 2.5×10^{-5} モル/モル-芳香族ジヒドロキシ化合物）添加し、p-トルエンスルホン酸ブチルを使用しなかった以外は、実施例1と同様に行なった。

【0147】得られた結果を表1に示す。

【0148】

【参考例1】実施例1において、前記式[III]の化合物（ビスフェノールA）を440モル使用し、前記式[IV]の化合物（ビフェノール）は使用しなかった以外は、実施例1と同様に行なった。

【0149】得られた結果を表1に示す。

【0150】

【参考例2】実施例8において、前記式[III]の化合物（ビスフェノールA）を440モル使用し、前記式[IV]の化合物（ビフェノール）は使用しなかった以外は、実施例8と同様に行なった。

【0151】得られた結果を表1に示す。

【0152】

【表1】

表1.

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	参考例1	参考例2
<芳香族アヒドロジ化合物>											
〔III〕 ⁵ (1.5g)	65	75	85	90	95	65	65	65	65	100	100
〔IV〕 ⁵ (1.5g)	35	25	15	10	5	35	35	35	35	-	-
<触媒>											
Mg ₂ NOH (10 ⁻⁴ モル/芳香族アヒドロジ化合物)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
N ₂ COH (10 ⁻⁴ モル/芳香族アヒドロジ化合物)	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4	2
ホウ酸 (10 ⁻⁴ モル/芳香族アヒドロジ化合物)	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-
<添加剤>											
p-Toluenesulfonic acid (ppm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-	-
3,4-diazidodiphenyl sulfone (ppm)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	-
p-Toluenesulfonic acid (ppm)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	-
<物理特性>											
I.V (d1/10g)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
MFR (g/10分)	9.5	5.6	9.5	9.5	10.2	9.5	9.5	9.5	9.5	10.4	10.4
Y.I.	1.41	1.41	1.40	1.42	1.42	1.41	1.40	1.35	1.39	1.41	1.35
充填速率(%)	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9	91.0	91.0	91.0	91.0
サイズ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Izod衝撃強度(kg/cm ²)	60	65	68	73	62	60	63	61	65	65	65
<耐薬品性>											
ガソリン7日點滅濃度(%)	100	97	82	78	72	95	100	100	99	64	63
引張り強度保持率(%)											
<耐熱性>											
HDT (°C)	136	137	135	134	132	138	138	138	138	131	131
1,200°C 24時間持続強度(krcs/cm)	44	25	8	10	8	43	45	44	42	6	7
<導電性>											
UL-94	Y-0	Y-1	Y-1	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-2	Y-2	Y-2
<荷重安定性>											
Y.I.	1.42	1.42	1.41	1.42	1.41	1.47	1.51	1.47	1.41	1.41	1.52
MFR上昇率(%)	2	2	2	2	2	2	2	4	2	2	5
<耐水性>											
サイズ	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	0.5	0.7	0.8	0.8	0.7

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵

C08L 69/00

識別記号

LPU

府内整理番号

8416-4J

F I

技術表示箇所